

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-120827

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 07-275444

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 24.10.1995

(72)Inventor : MORIGA TAKUYA
HIRATA ISAO

(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte film which can be formed thin and has a large ion exchange capacity by impregnating a porous base with a specific resin, allowing an education to produce a composite polymer film, and using it as the intended electrolyte film.

SOLUTION: A porous base is impregnated with a perfluorocarbon sulfonate resin. The composite polymer film obtained through education is used as a solid high polymer electrolyte film, which can be embodied thin and have a large ion exchange capacity, and the resultant fuel cell incorporating this electrolyte film has a reduced electric resistance in the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-120827

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-275444	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月24日	(72) 発明者	森賀 卓也 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72) 発明者	平田 勇夫 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 薄膜化が可能で、かつイオン交換容量の大きな電解質を用いることができる新規複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることによって電解質膜の電気抵抗が低減された燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と無機材料からなる絶縁体上に硫酸基を担持した固体酸粒子とを含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることを特徴とする固体分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質型燃料電池は、電解質として固体高分子膜であるイオン交換樹脂膜を用い、この膜の両面に電極を接合した構造を有する。この燃料電池の主な特徴は以下の(1)～(4)に示す通りである。

【0003】 (1) 操作温度が最高で約 100～120℃程度であり、ほぼ常温で操作できる。

(2) 電解質膜を薄くすることによって、燃料電池の内部抵抗を著しく低減できるため、高電流密度で運転できる。

【0004】 (3) 従って、電池がコンパクトになる。

(4) 高分子膜が隔壁となり、アノード極とカソード極とで操作圧力を任意に設定できる。

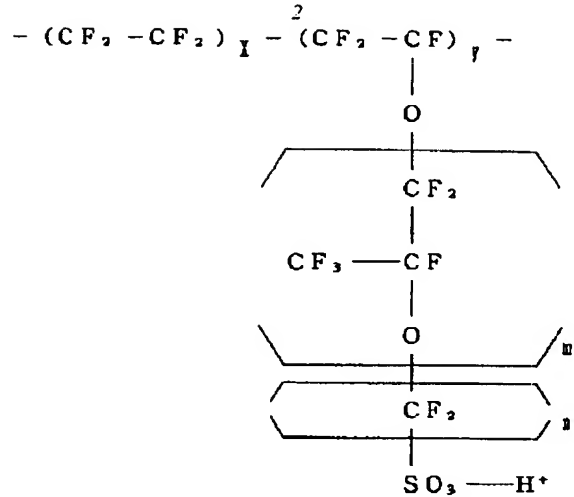
【0005】 このように、この固体高分子電解質型燃料電池は、高分子膜を電解質として用いているため、低温操作、アノード極とカソード極間の差圧運転、及び高分子膜を薄膜化することによる内部抵抗の著しい低減が図られることが大きな特徴となっている。

【0006】 この燃料電池用の高分子膜としては、開発初期には、イオン交換樹脂膜として広く利用されていたスチレンージビニルベンゼン樹脂を母核とし、これにイオン交換基を導入したものが用いられていた。しかしながら、このような高分子膜は、燃料電池の高分子膜表面及び内部で生ずる電気化学的現象や反応に対して物理的または化学的に不安定であったため、電池寿命が十分でなかった。

【0007】 そこで、近年になって、イオン交換基としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン樹脂が物理的及び化学的な耐久性がより優れているために一般的に利用されている。このイオン交換基としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン樹脂、すなわち、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂は、次の化 1 に示す構造を有する。

【0008】

【化 1】



【0009】 前記樹脂が膜状に成形されたものとしては、従来より、Du Pont 社製で商品名が Nafion のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜が用いられている。

【0010】 ところで、燃料電池の性能は、一般に発電時に電流を取り出すことによって生ずる電池内の電圧低下(過電圧)の大きさによって評価され、この過電圧が小さいほど性能が良いとされる。前述した固体高分子電解質型燃料電池の理論電圧は約 1.23V であるが、電流を取り出す際には電池内の過電圧によって電圧が低下する。例えば、電流密度 0.3 A/cm² のとき、電圧は 0.6～0.8V となる。

【0011】 このような過電圧の主なものは、以下の(1)～(3)に示す通りである。

(1) 主にカソード極での酸素の還元反応速度に支配される反応過電圧。

(2) 電極の電気抵抗と電解質膜のイオン移動抵抗に起因する電気抵抗過電圧。

【0012】 (3) 電極内の反応ガスの移動抵抗に起因する濃度過電圧。

これらの過電圧のうち、前記(3)の濃度過電圧は、主に約 1 A/cm² 以上の高電流側で顕著となり、ガス拡散層を多孔質化することによって改善することができる。前記(1)及び前記(2)の過電圧は、電池性能の向上に最も寄与するものである。これらの過電圧は電極、電解質構成材料、電解質膜と電極との接合方法の改良によって減少させることができる。すなわち、前記

(1) の反応過電圧は、酸素の還元反応速度を向上させれば小さくなる。前記反応速度は主に触媒の担持量、電解質と触媒との接触面積(電気化学的反応界面積)、反応部での pH(水素イオン濃度)及び酸素分圧の影響を受ける。このため、これらの値が大きいほど前記反応速度が大きくなる。一方、前記(2)の電気抵抗過電圧は、電極材料の電気抵抗及び電解質膜のイオン移動抵抗

を下げれば小さくすることができる。前記イオン移動抵

抗は、膜材料のイオン交換容量を上げると共に薄膜化によりイオン移動距離を短くすれば、小さくすることができる。

【0013】前記(1)及び前記(2)の過電圧の低減化は、従来より、次の(1)～(5)に示す方法によって行われている。

(1) 担持触媒粒子径をできるだけ小さくすることによって単位触媒重量当りの反応界面積を大きくする。具体的には、微粒子の白金を担持した親水性カーボンブラックを用いて反応層を形成する。

【0014】(2) 液状の電解質を反応層表面に塗布することにより触媒との接触量を増加させる。

(3) 白金との合金を触媒材料として用いる。

【0015】(4) 電解質のイオン交換容量を増加させる。

(5) 電解質膜を薄膜化する。

しかしながら、前記(1)～(5)の方法は、それぞれ次に示す問題点があった。すなわち、前記(1)の担持触媒粒子径を小さくさせる方法は、白金の微粒子化に限界があるという問題点があった。また、粒子径を小さくすると、触媒粒子のシンタリングによる触媒活性の低下が顕著になるという問題点があった。

【0016】前記(2)の液状の電解質を反応層に塗布する方法は、反応界面積は増加するものの、反応層中に含浸した電解質が反応ガス(酸素ガス)の触媒粒子上への拡散を妨げるため、電流密度が上がるにつれて性能の改善が見られなくなる。

【0017】前記(3)の触媒材料に白金との合金を用いる方法は、耐久性等に課題がある。前記(4)の電解質のイオン交換容量を増加させる方法は、イオン交換容量を増加させるに従って電解質溶液から膜への成形性が劣るという問題点があった。このため、イオン交換容量の増加には限界があった。

【0018】前記(5)の電解質膜の薄膜化は、膜厚を薄くするに従って、製膜時にピンホールが生成したり、差圧運転時の耐圧性や、信頼性等に問題が生じるようになる。このため、電解質膜をあまり薄くすることはできない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄膜化が可能で、かつイオン交換容量の大きな電解質を用いることができる新規複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることによって電解質膜の電気抵抗が低減された燃料電池を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池は、多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることを特徴とするものである。

【0021】また、本発明に係る別の固体高分子電解質型燃料電池は、多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と無機材料からなる絶縁体上に硫酸基を担持した固体酸粒子とを含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いることを特徴とするものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池について説明する。前記燃料電池は、多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いる。

【0023】前記多孔質基体としては、例えば、厚さが20～100 μ m(好ましくは、20～50 μ m)で、細孔径が0.1～0.3 μ m(好ましくは、0.2 μ m)で、空隙率が65～85%(好ましくは、75～80%)の多孔質なポリテトラフルオロエチレンシート(PTFEシート)等を挙げることができる。

【0024】前記ポリテトラフルオロエチレンシートの厚さを前記範囲に限定したのは次のような理由によるものである。前記厚さを20 μ m未満にすると、前記電解質膜を製造する際に破損等の不良が生じる恐れがある。また、燃料電池運転の際に水素及び酸素のクロスリークを生じる恐れがある。一方、前記厚さが100 μ mを越えると、前記電解質膜の厚さが厚くなるため、電気抵抗が大きくなって燃料電池の性能が低下する恐れがある。

【0025】また、前記範囲の細孔径及び空隙率を有するポリテトラフルオロエチレンシートは、前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させるのに好適である。前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂としては、例えば、米国のAldrich Chemical Company, Inc. からNafion Solutionとして販売されている5%のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂(イオン交換容量が約0.9meq/g)を含む低級脂肪族アルコール(10%の水を含む)溶液等を挙げることができる。また、本発明は、イオン交換容量の大きなパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂に対しても適用できるものである。

【0026】前記燃料電池を構成する電極には、電極触媒が担持された電極を用いることができる。かかる電極としては、例えば、カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を圧延によりシート状に成形した後、これに触媒成分を含有する溶液を塗布し、酸化あるいは熱分解・水素還元処理を施すことにより触媒を担持した電極や、炭素繊維織物や炭素繊維を抄紙後、焼成により成形された紙状のものなどの多孔質基体上にポリテトラフルオロエチレンと共に電極触媒粉末を担持した電極や、高分子電解質をコートした電極触媒からなる電極等を挙げることができる。なお、本発明に係る燃料電池はこれらの電極に限定されるものではなく、いかなる

電極に対しても適用できるものである。

【0027】本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸させ、析出させることにより得られた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いる。その結果、電解質膜の厚さを前記多孔質基体の厚さで制御することができるため、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を膜状に成形した電解質膜に比べて厚さを薄くすることができる。また、多孔質基体を電解質膜の支持体として用いるため、電解質膜の強度を補強することができ、かつ従来に比べてイオン交換容量の大きいパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を電解質として使用することができる。従って、電解質膜において薄膜化と、電解質のイオン交換容量の増加とを達成することができるため、電解質膜の電気抵抗を低減することができる。このため、前記電解質膜を備えた燃料電池は、電流-電圧特性を向上することができる。

【0028】以下、本発明に係る別の固体高分子電解質型燃料電池を説明する。前記燃料電池は、多孔質基体にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と無機材料からなる絶縁体上に硫酸基を担持した固体酸粒子とを含浸させ、析出させた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いる。

【0029】前記多孔質基体としては、前述したのと同様な厚さが20～100μm（好ましくは、20～50μm）で、細孔径が0.1～0.3μm（好ましくは、0.2μm）で、空隙率が65～85%（好ましくは、75～80%）の多孔質なポリテトラフルオロエチレンシート等を挙げることができる。前記シートの厚さを前記範囲に限定したのは前述したのと同様な理由によるものである。また、前記範囲の細孔径および空隙率を有するポリテトラフルオロエチレンシートは、前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のみならず、前記固体酸粒子を含浸させるのにも好適である。

【0030】前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。前記固体酸粒子としては、そのイオン交換容量が前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と同じかあるいは大きく、かつその密度が前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂より大きいものが好ましい。このような固体酸粒子としては、例えば、TiO₂や、ZrO₂のような金属酸化物粒子上に硫酸基(SO₄²⁻)を担持させたものを挙げることができる。

【0031】前記燃料電池を構成する電極としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池は、無機材料からなる絶縁体上に硫酸基を担持させた固体酸粒子とパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂とを多孔質基体中含浸させ、析出させることにより得られた複合ポリマー膜を固体高分子電解質膜として用いる。その結果、電解質膜の厚さ

を前記多孔質基体の厚さで制御することができるため、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を膜状に成形した電解質膜に比べて厚さを薄くすることができる。また、多孔質基体を電解質膜の支持体として用いるため、電解質膜の強度を補強することができ、かつ従来に比べてイオン交換容量の大きいパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を電解質として使用することができる。更に、固体酸粒子として、そのイオン交換容量が前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と同じかあるいは大きく、かつその密度が前記樹脂に比べて大きいものを用いると、前記電解質膜の単位体積当りのイオン交換容量を前記樹脂のみが多孔質基体に担持されたものよりも大きくすることができる。例えば、TiO₂に硫酸基を担持させた固体酸粒子はイオン交換容量が約2meq/gであり、前記Nafion Solution中のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の約0.9meq/gに比べておよそ2倍大きい。また、前記固体酸粒子の密度は、この樹脂に比べて約2.5倍程大きい。従って、単位体積当りのイオン交換容量は前記固体酸粒子の方が約5倍程度大きい。このような固体酸粒子と前記樹脂とを多孔質基体中含浸させ、析出させた複合ポリマー膜からなる固体高分子電解質膜は、薄膜化を達成することができるため、電気抵抗を大幅に低減することができる。従って、前記電解質膜を備えた燃料電池は、電流-電圧特性を飛躍的に向上することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

30 実施例1

厚さが50μmで、細孔径が0.2μmで、空隙率が75%のポリテトラフルオロエチレンシートを酸洗浄後、脱イオン水で十分に洗浄することによりシートを清浄した。清浄なガラス容器に非プロトン性溶媒を収容し、これに前記ポリテトラフルオロエチレンシートを浸した。その中に5%のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂（イオン交換容量が0.9meq/g）を含む低級脂肪族アルコール（10%の水を含む）溶液（米国 Aldrich Chemical Company, Inc. 製）を添加する。その後、昇温し150～160℃、4～6時間で溶媒を蒸発させてポリテトラフルオロエチレンシートにパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を含浸、析出させて複合ポリマー膜を得た。

【0033】一方、紙状の多孔質炭素基体（厚さが0.35mmで、空隙率が約75%）上に、予め高分子電解質をコートした電極触媒及び疎水性カーボンブラックの混合物を担持させて電極を得た。この電極の見掛け面積当たりの白金触媒担持量は、0.5mg/cm²であった。

50 【0034】得られた複合ポリマー膜の両面に、前記電

極の触媒担持されている面を向けて130～150℃のホットプレスで接合し、セルを作製した。得られたセルの断面を顕微鏡で観察したところ、電解質膜である複合ポリマー膜の厚さは約50μmで、膜中に貫通部のないこと及びパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂がポリテトラフルオロエチレンシート中にほぼ均一に含浸されていることを確認した。

実施例2

イオン交換容量が約1.7meq/gのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を用いること以外は、実施例1と同様な方法によって複合ポリマー膜を作製した。

【0035】得られた複合ポリマー膜の両面に、実施例1と同様な電極を触媒担持されている面を向けて実施例1と同様な方法で接合し、セルを作製した。得られたセルの断面を顕微鏡で観察したところ、電解質膜である複合ポリマー膜の厚さは約50μmで、膜中に貫通部のないこと及びパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂がポリテトラフルオロエチレンシート中にほぼ均一に含浸されていることを確認した。

比較例

固体高分子電解質膜としてイオン交換容量が約0.9meq/gで、厚さが50μmのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜（DuPont社製で商品名がNafion）を用いた以外は、実施例1と同様な構成でセルを作製した。得られた実施例1、2及び比較例の燃料電池の単セル発電試験を下記表1に示す発電試験条件で行って電流-電圧特性を求め、その結果を下記表2に示す。

【0036】

【表1】

発電試験の条件

セル数	単セル
反応面積	400cm ²
燃料	水素 1atm 利用率50%
酸化剤	空気 1.5atm 利用率50%
電池温度	80℃
加湿条件	水素ガスを80℃温水で飽和させる 空気ガスを75℃温水で飽和させる

【0037】

【表2】

	電圧 (V)		
電流密度	0.2 A/cm ²	0.4 A/cm ²	0.6 A/cm ²
実施例1	0.78	0.68	0.50
実施例2	0.78	0.69	0.55
比較例	0.77	0.68	0.45

【0038】表2から明らかなように、実施例1及び2

の燃料電池は、比較例の燃料電池と同等以上の発電性能を有することがわかる。これは、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を膜状に成形した電解質膜に比べて薄膜化でき、かつイオン交換容量の大きなパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を電解質として用いることが可能になったためである。

実施例3

厚さが50μmで、細孔径が0.2μmで、空隙率が75%のポリテトラフルオロエチレンシートを酸洗浄後、脱イオン水で十分に洗浄することによりシートを清浄した。清浄なガラス容器に非プロトン性溶媒を収容し、これに前記ポリテトラフルオロエチレンシートを浸した。その中に5%のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂

（イオン交換容量が0.9meq/g）を含む低級脂肪族アルコール（10%の水を含む）溶液（米国 Aldrich Chemical Company, Inc. 製）と、酸化チタンを基材とした硫酸基を有する固体酸粒子とを添加する。その後、昇温し150～160℃、4～6時間で溶媒を蒸発させてポリテトラフルオロエチレンシートに前記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂及び前記固体酸粒子の混合物を含浸、析出させて複合ポリマー膜を得た。

【0039】一方、紙状の多孔質炭素基体（厚さが0.35mmで、空隙率が約75%）上に、予め高分子電解質をコートした電極触媒及び疎水性カーボンブラックの混合物を担持させて電極を得た。この電極の見掛け面積当たりの白金触媒担持量は、0.5mg/cm²であった。

【0040】得られた複合ポリマー膜の両面に、前記電極の触媒担持されている面を向けて130～150℃のホットプレスで接合し、セルを作製した。得られたセルの断面を顕微鏡で観察したところ、電解質膜である複合ポリマー膜の厚さは約50μmで、膜中に貫通部のないことと、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と固体酸粒子の混合物がポリテトラフルオロエチレンシート中にほぼ均一に含浸されていることを確認した。

実施例4

イオン交換容量が約1.7meq/gのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を用いること以外は、実施例3と同様な方法によって複合ポリマー膜を作製した。

【0041】得られた複合ポリマー膜の両面に、実施例3と同様な電極を触媒担持されている面を向けて実施例3と同様な方法で接合し、セルを作製した。得られたセルの断面を顕微鏡で観察したところ、電解質膜である複合ポリマー膜の厚さは約50μmで、膜中に貫通部のないことと、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と固体酸粒子の混合物がポリテトラフルオロエチレンシート中にほぼ均一に含浸されていることを確認した。

【0042】得られた実施例3、4の燃料電池の単セル発電試験を前述した表1に示す発電試験条件で行って電

流-電圧特性を求め、その結果を下記表3に示す。なお、表3には前述した比較例の電流-電圧特性を併記する。

【0043】

【表3】

電流密度	電圧 (V)		
	0.2 A/cm ²	0.4 A/cm ²	0.6 A/cm ²
実施例3	0.79	0.69	0.54
実施例4	0.80	0.71	0.57
比較例	0.77	0.68	0.45

【0044】表3から明らかなように、実施例3及び4の燃料電池は、比較例の燃料電池と同等以上の発電性能を有することがわかる。これは、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を膜状に成形した電解質膜に比べて薄膜化でき、また、イオン交換容量の大きなパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂と固体酸粒子との混合物を

電解質として使用できることによるものである。

【0045】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の固体高分子電解質型燃料電池によれば、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を膜状に成形した電解質膜よりも電解質膜の厚さを薄くすることができ、電解質として従来に比べて大きなイオン交換容量を有するパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を用いることができ、電流-電圧特性を向上することができる等の顕著な効果を奏する。

【0046】また、本発明の別の固体高分子電解質型燃料電池によれば、電解質膜の厚さを従来のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜からなるものよりも薄くすることができ、電解質としてイオン交換容量の大きなパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂及び固体酸粒子を用いることができ、電流-電圧特性を大幅に改善することができる等の顕著な効果を奏する。